

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-216717

(43)Date of publication of application : 18.08.1998

(51)Int.Cl.

C02F 1/42
B01D 61/44
B01D 61/48
B01J 47/00
C02F 1/469
C08J 9/24

(21)Application number : 09-017084

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.1997

(72)Inventor : TERADA ICHIRO
UMEMURA KAZUO
IWAMOTO JUNJIRO
KOMATSU TAKESHI

(54) POROUS ION EXCHANGER AND PREPARATION OF DEMINERALIZED WATER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare stably highly pure demineralized water by making a fixed ion exchanger by a method wherein a porosity open to the outside of a porous ion exchanger provided wherein ion exchange particles which can be thermally formed or formed by being impregnated with solvent are bonded to each other, is set within a specific range.

SOLUTION: A sulfonation product of styrene-butadiene copolymer or its hydrogenation product, or sulfonation product of styrene-isoprene copolymer or its hydrogenation product is used, an ion exchange resin which can be thermally formed or formed by being impregnated with a solvent is prepared. The ion exchange resin is bonded to each other to form a porous ion exchange sheet by thermal forming by a plate press or the like. At this time, a void ratio open to outside of the porous ion exchanger sheet is set at 5-50vol.%. Thereby, mechanical strengths can be improved, and demineralized water which is stabilized in purity can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-216717

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 2 F 1/42		C 0 2 F 1/42 B
B 0 1 D 61/44	5 1 0	B 0 1 D 61/44 5 1 0
61/48		61/48
B 0 1 J 47/00		B 0 1 J 47/00 Z
C 0 2 F 1/469		C 0 8 J 9/24 C E W

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-17084

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月30日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 寺田 一郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 梅村 和郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 岩元 純治郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質イオン交換体及び脱イオン水の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高純度の脱イオン水を長期間安定して連続的に製造する。

【解決手段】 熱成形又は溶剤の含浸による成形が可能なイオン交換樹脂粒子である必須成分と熱成形又は溶剤の含浸による成形が不可能なイオン交換樹脂粒子である任意成分とが結合されてなる多孔質イオン交換体であって、前者の含有割合が30重量%以上である多孔質イオン交換体を電気透析装置の脱塩室に配置する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】熱成形又は溶剤の含浸による成形が可能なイオン交換樹脂粒子どうしが結合されてなる多孔質イオン交換体であって、多孔質イオン交換体の外部に開放した空隙率が 5～50 容量%であることを特徴とする多孔質イオン交換体。

【請求項 2】熱成形又は溶剤の含浸による成形が可能なイオン交換樹脂粒子と熱成形又は溶剤の含浸による成形が不可能なイオン交換樹脂粒子とが結合されてなる多孔質イオン交換体であって、前者の含有割合が 30 重量%以上であり、多孔質イオン交換体の外部に開放した空隙率が 5～50 容量%であることを特徴とする多孔質イオン交換体。

【請求項 3】圧力 $0.35 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ における水透過性が $10 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上である請求項 1 又は 2 の多孔質イオン交換体。

【請求項 4】熱成形又は溶剤の含浸による成形が可能なイオン交換樹脂粒子が、スルホン酸を官能基とするパーフルオロ重合体からなる陽イオン交換樹脂粒子である請求項 1、2 又は 3 の多孔質イオン交換体。

【請求項 5】陰極と陽極の間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配列させた電気透析装置の脱塩室にイオン交換体を收容してなる脱イオン水製造装置の脱塩室に被処理水を流しながら通電することにより脱イオン水を製造する方法において、上記イオン交換体として、請求項 1、2、3 又は 4 の多孔質イオン交換体を用いる脱イオン水の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液体透過性の多孔質イオン交換体に関し、特に、電気透析により脱イオン水を製造するための多孔質イオン交換体に関する。

【0002】

【従来の技術】脱イオン水の製造方法としては、イオン交換樹脂の充填床に被処理水を流し、不純物イオンをイオン交換樹脂に吸着させて除去し脱イオン水を得る方法が一般的である。ここで吸着能力の低下したイオン交換樹脂は、酸やアルカリを用いて再生する方法が採用されている。しかし、この方法においては再生に使用した酸やアルカリの廃液が排出される問題があるためイオン交換樹脂の再生の必要がない脱イオン水製造方法が望まれている。

【0003】このような観点から、近年イオン交換樹脂とイオン交換膜を組み合わせた自己再生型電気透析脱イオン水製造方法が注目されている。この方法は、陰イオン交換膜と陽イオン交換膜とを交互に配置した電気透析装置の脱塩室に陰イオン交換体と陽イオン交換体の混合物を入れ、この脱塩室に被処理水を流しながら電圧を印加して電気透析を行うことにより、脱塩室に入れられたイオン交換体の再生を伴いつつ、脱イオン水を製造する方

法である。

【0004】この方法に関して、脱塩室の幅と厚さを限定する方法（特開昭 61-107906）や脱塩室に充填するイオン交換樹脂の径を均一にしたものを使用する方法（特開平 3-207487）、被処理水が最初に通過する部分に充填するイオン交換樹脂をアニオン交換樹脂にする方法（特開平 4-71624）、脱塩室に充填するイオン交換体をイオン交換樹脂とイオン交換繊維の混合物とする方法（特開平 5-277344）などが検討されている。

【0005】しかし、イオン交換体である架橋イオン交換樹脂が固定化されていないため、使用中に同符号のイオン交換体が凝集したり、水流によりイオン交換樹脂の粒子又は繊維が破碎し、効率的な脱塩と再生が行われなくなり、得られる水の純度の安定性に問題があった。

【0006】これらの欠点を補う方法として、ポリエチレンやポリプロピレン等の不織布に放射線グラフトを行ってイオン交換基を導入する方法（特開平 5-64726、特開平 5-131120）、イオン交換ポリマーと補強材ポリマーを海島構造の複合繊維形態とした後シート状に成形したもの（特開平 6-79268）が提案されている。

【0007】これらの方法では、イオン交換体が固定化されているが、放射線を使用する必要がある、複合繊維を作製する工程が複雑である、機械的強度が必ずしも充分でないなどの欠点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、イオン交換体とイオン交換膜を組み合わせた自己再生型電気透析法による脱イオン水の製造方法に使用される、放射線の使用などの複雑な工程によらず固定化されたイオン交換体を作製し、安定して高純度の脱イオン水を製造することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱成形又は溶剤の含浸による成形が可能なイオン交換樹脂粒子どうしが結合されてなる多孔質イオン交換体であって、多孔質イオン交換体の外部に開放した空隙率が 5～50 容量%である多孔質イオン交換体を提供する。

【0010】また、本発明は、熱成形又は溶剤の含浸による成形が可能なイオン交換樹脂粒子と熱成形又は溶剤の含浸による成形が不可能なイオン交換樹脂粒子とが結合されてなる多孔質イオン交換体であって、前者の含有割合が 30 重量%以上であり、多孔質イオン交換体の外部に開放した空隙率が 5～50 容量%である多孔質イオン交換体を提供する。

【0011】本発明においては、イオン交換樹脂粒子自体が熱成形又は溶剤の含浸による成形が可能なイオン交換樹脂粒子を成形し、固めてなる多孔質イオン交換体を使用することが特徴である。この方法で得られるイオン

交換体はシート状であるため取り扱いやすく、また、製造に複雑な工程を必要としないため容易に安定した性能のものが得られる。

【0012】多孔質イオン交換体における熱成形又は溶剤の含浸による成形が可能なイオン交換樹脂粒子の含有割合は30重量%以上である。含有割合が30重量%未満である場合はイオン交換樹脂粒子が十分に接着しないので好ましくない。含有割合が40重量%以上である場合は、接着性も充分で強度のある多孔体が得られるので特に好ましい。

【0013】多孔質イオン交換体の水の透過性は、圧力 $0.35 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ において $10 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上であることが好ましい。 $10 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ より小さいと処理水量が減少するか、又は運転に高い圧力が必要となるので好ましくない。

【0014】水透過性は、互いに平行な2つの底面を有する柱状体（たとえば角柱又は円柱）の試料を作製し、側面から水が漏れ出ないようにして一方の底面から $0.35 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ の圧力で水を導入し、他方の底面から流出する水の質量を測定して求める。このとき底面の面積を $A (\text{cm}^2)$ 、柱状体の高さ、すなわち底面間の間隔を $L (\text{cm})$ 、1時間あたりの水の透過量を $W (\text{kg} / \text{h})$ としたとき、水透過性は $WL / A (\text{kg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$ で表される。 A 及び L は任意に定めうるが、 A は $1 \sim 1000 \text{ cm}^2$ 程度、 L は $1 \sim 100 \text{ cm}$ 程度で測定するのが好ましい。

【0015】多孔質イオン交換体の空隙率については、液体の通過に関与する外部に開放した空隙の空隙率が5～50容量%である。上記空隙率が5容量%より小さいと液体の流量が減少し、圧損が大きくなり、50容量%より大きいと脱塩性能が低下し、多孔質イオン交換体の強度も低下する。空隙率が10～40%である場合は、通水性も良好で、脱塩性能も優れ、純度の高い脱イオン水が得られるので特に好ましい。

【0016】多孔質イオン交換体は、陽イオン交換樹脂粒子、陰イオン交換樹脂粒子又はそれらの混合物から成形されうる。陽イオン交換樹脂粒子と陰イオン交換樹脂粒子の混合物を用いる場合、それらが均一に混合されたものだけでなく、陽イオン交換樹脂粒子部分と陰イオン交換樹脂粒子部分が海島構造又は層状構造のように層分離構造を有するものからも形成されうる。

【0017】ただし、全体で使用する陽イオン交換樹脂粒子と陰イオン交換樹脂粒子の比率は、総イオン交換容量比で陽イオン交換樹脂／陰イオン交換樹脂＝30／70～70／30であるのが好ましい。総イオン交換容量比が上記範囲外であると脱イオン水の純度が低下してしまうおそれがあるので好ましくない。

【0018】熱成形又は溶剤の含浸による成形が可能なイオン交換樹脂のイオン交換基としては、イオン交換性と熱化学的安定性の観点から、陽イオン交換基は強酸で

あるスルホン酸型が好ましく、陰イオン交換基は強塩基である4級アンモニウム塩型又はピリジニウム塩型が好ましい。

【0019】熱成形又は溶剤の含浸による成形が可能なイオン交換樹脂のイオン交換容量は、0.2～3ミリ当量／g乾燥樹脂、特に0.5～2ミリ当量／g乾燥樹脂であるのが好ましい。イオン交換容量が0.2ミリ当量／g乾燥樹脂より低いと脱塩室でのイオンの吸着、脱塩が充分に行われず脱イオン水純度が低下するおそれがあり、また、3ミリ当量／g乾燥樹脂より大きいと、イオンによる架橋的な効果が現れ、熱成形や溶剤の含浸による成形ができなくなるので好ましくない。

【0020】熱成形又は溶剤の含浸による成形が可能なイオン交換樹脂粒子としては、スチレンーブタジエン共重合体やその水素添加物のスルホン化物、スチレンーイソブレン共重合体やその水素添加物のスルホン化物、4-ビニルピリジンーブタジエン共重合体やその水素添加物の4級アンモニウム化物、スチレンーイソブレン共重合体やその水素添加物の4級アンモニウム化物、スルホン酸を官能基とするパーフルオロ重合体を含有するポリマー又はその塩が好ましく使用できる。なかでもスルホン酸を官能基とするパーフルオロ重合体は成型時に著しい形状の変化がなく強度が低下せず、イオン交換基も安定に保持されるので好ましい材料である。

【0021】本発明の熱成形又は溶剤の含浸により成形可能なイオン交換樹脂粒子の粒径は0.1～1mmであり、特に0.3～0.6mmであるのが好ましい。粒径が0.1mmより小さいと一般のイオン交換樹脂と混合して使用する際、充填率が高くなりすぎて水の透過性が著しく低下し、逆に1mmより大きいと表面積が低下して脱塩性能が低下するので好ましくない。

【0022】多孔質イオン交換体シートの厚さは、1～50mmが好ましい。厚さが1mmより薄いと脱塩室の水が流れ難く処理水量が低下するおそれがあり、50mmより厚いと電気抵抗が高くなるおそれがあるので好ましくない。多孔質イオン交換体シートの厚さが7～32mmである場合はさらに好ましい。なお、この厚さは多孔質イオン交換体シートを脱塩室に収容した電気透析槽の運転時の値である。

【0023】多孔質イオン交換体シートを作製する方法としては次のような方法が好ましい。すなわち、熱成形可能なイオン交換樹脂粒子を30重量%以上含有するイオン交換樹脂粒子を平板プレス等の熱成形によりシート状とする方法、溶剤の含浸による成形が可能なイオン交換樹脂粒子を30重量%以上含有するイオン交換樹脂粒子をならべ、溶剤に浸漬した後、乾燥させて硬化させる方法などである。

【0024】上記熱成形時の温度は特に制限はないが、イオン交換樹脂粒子の耐熱性と熱成形性イオン交換樹脂の接着性と熱変形性の観点から好ましくは120～180℃である。

0℃で成形される。

【0025】また、溶剤の含浸による成形方法としては、イオン交換樹脂粒子を支持体となるメッシュや多孔体上に並べた後、溶剤を塗布し乾燥させる方法、溶剤にイオン交換樹脂粒子を浸漬、乾燥後加熱プレスする方法などがある。

【0026】上記溶剤の種類については、溶剤の含浸により成形可能なイオン交換樹脂粒子が溶解可能なものであれば特に制限はないが、水やアルコール類、ケトン類やエステル類等の通常用いられる有機溶媒が使用される。

【0027】本発明の脱イオン水を製造するための電気透析装置としては、具体的には次のような構成を有することが好ましい。すなわち、陽極を備える陽極室と陰極を備える陰極室との間に、複数枚の陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配列して、陽極側が陰イオン交換膜で区画され、陰極側が陽イオン交換膜で区画された脱塩室と、陽極側が陽イオン交換膜で区画され、陰極側が陰イオン交換膜で区画された濃縮室とを交互に、2～300組程度直列に配置する。脱塩室には被処理水を流し、濃縮室には濃縮された塩類を排出するための水を流しながら、電流を流すことにより脱塩を行うことができる。各ユニットセルには、脱塩室において水解離が生じる4V程度の電圧を印加することが好ましい。

【0028】本発明の多孔質イオン交換体を上記電気透析槽の脱塩室に配置する場合は、自己再生型電気透析法による脱イオン水の製造ができる。多孔質イオン交換体は脱塩室の大きさに合わせて成形しておくことにより、容易に脱塩室内にイオン交換体が充填された装置を組み立てうる。通常の電気透析装置の場合、組み込む多孔質イオン交換体は板状になる。電気透析装置の場合、電流の方向は膜面に垂直、すなわち板状のイオン交換体の厚さ方向に流れ、水はそれに垂直な方向に流れる。

【0029】イオン交換樹脂粒子は水中に浸漬したときに膨潤する場合があるので、電気透析装置などに組み入れる際には、その膨潤量を助案して多孔質イオン交換体を成形する必要がある。逆に、膨潤を利用して多孔質イオン交換体を流路に密着させて、不必要な側流の発生も防止できる。

【0030】

【実施例】

【例1】アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として0.2Mのテトラフルオロエチレンと0.045Mの $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ とを、1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロ-1, 3-ジクロロプロパン中で重合温度70℃、重合時間5時間の条件下で共重合し、イオン交換容量1.1ミリ当量/gの共重合体を得た。得られた共重合体スラリーをイオン交換水中に入れ攪拌しながら温度70℃で減圧にして溶媒を除去しパーフルオロスルホン酸ポリマーの球

状イオン交換樹脂を調製した。得られたイオン交換樹脂を20%KOH水溶液中で90℃で16時間かけて加水分解した後、室温で1Nの塩酸に16時間浸漬して酸型に変換した。50℃で温風乾燥して得られたパーフルオロスルホン酸陽イオン交換樹脂の平均粒径は0.6mmであった。

【0031】一方、平均粒径が0.5mm、イオン交換容量が3.5ミリ当量/g乾燥樹脂の4級アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂（三菱化学社製品名：ダイヤイオンSA-10A）を50℃で温風乾燥した。

【0032】次に上記のパーフルオロスルホン酸陽イオン交換樹脂と4級アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂を70/30（乾燥状態での重量比）の割合で混合し、イオン交換容量比が42/58の混合物とした。この混合物を平板プレスを用いて130℃で熱成形し、0.8cm×1.3cm×40cmの直方体に切断して多孔質イオン交換体を得た。

【0033】この多孔質イオン交換体の0.8cm×1.3cmの面の間の水透過性は圧力0.35kg・cm⁻²において80kg・cm⁻¹・h⁻¹、外部に開放した空隙の空隙率は20容量%であった。

【0034】一方、カチオン交換樹脂（三菱化学社製品名：ダイヤイオンSK-1B）を60℃で24時間温風乾燥後、粉砕機（ターボ工業社製品名：ターボミル）にて粉砕を行った。粉砕した粒子はステンレスメッシュでふるい、150μm以上の粒子を除いた。このイオン交換樹脂粒子と低密度ポリエチレン/エチレン-プロピレン-ジエンゴム混合物を混合比60/40（重量比）で混合し、混練機（東洋精機製作所製品名：ラボプラストミル）で130℃、50rpm、20分混練した。得られた混練物を平板プレスにより160℃で加熱溶融プレスし、厚さ500μmの陽イオン交換膜を得た。また、同様にしてアニオン交換樹脂（三菱化学社製品名：ダイヤイオンSA-10A）より厚さ500μmの陰イオン交換膜を得た。

【0035】次に多孔質シート状イオン交換体を、電気透析装置の脱塩室に組んで脱イオン水試験を行った。電気透析装置は、上記の陽イオン交換膜と陰イオン交換膜からなる有効面積500cm²×5対のものを用いた。原水として電導度5μS・cm⁻¹の水を用い、ユニットセルあたり4Vの電圧を印加して脱塩を行ったところ、電導度0.07μS・cm⁻¹の脱イオン水が安定して得られた。

【0036】【例2】多孔質イオン交換体を調製するためのイオン交換樹脂として、平均粒径が0.5mm、イオン交換容量が3.5ミリ当量/g乾燥樹脂の4級アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂（三菱化学社製品名：ダイヤイオンSA-10A）を40重量%、平均粒径が0.5mm、イオン交換容量が4.5ミリ当量/g乾燥樹脂のスルホン酸ナトリウム型陽イオン交換樹脂（三菱

化学社製品名：ダイヤイオンSK-1B)を20重量%、例1と同じパーフルオロスルホン酸陽イオン交換樹脂40重量%で混合し、陽イオン交換容量/陰イオン交換容量比が49/51の混合物とした以外は例1と同様にして多孔質イオン交換体を成形し、評価を行った。

【0037】この多孔質イオン交換体の $0.8\text{ cm} \times 1.3\text{ cm}$ の面の間の水透過性は圧力 $0.35\text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ において $95\text{ kg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、外部に開放した空隙の空隙率は22容量%であった。

【0038】また、多孔質シート状イオン交換体を、例1と同様にして電気透析装置の脱塩室に組んで脱イオン水試験を行った。原水として電導度 $5\text{ }\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の水を用い、ユニットセルあたり4Vの電圧を印加して脱塩

を行ったところ、電導度 $0.06\text{ }\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の脱イオン水が安定して得られた。

【0039】

【発明の効果】本発明の多孔質イオン交換体は、イオン交換体の機械的強度が高く、イオン交換性能にも優れるため、純度の安定した脱イオン水が得られる。この方法で得られるイオン交換体はシート状であるため取扱いやすく、また、製造に複雑な工程を必要としないため容易に安定した性能のものが得られる。

【0040】本発明の脱イオン水の製造方法は、長期間安定して高純度の脱イオン水を連続的に製造できる。また、多孔質イオン交換体を使用しているため、容易に電気透析装置を組み立てうという特長も有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 J 9/24

C E W

C 0 2 F 1/46

1 0 3

(72) 発明者 小松 健

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内